


ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP5039428 (A)

Also published as:

Publication date: 1993-02-19

 JP2993778 (B2)

Inventor(s): YANASE KIYOKO; WATABE TAKASHI; OZAWA SHIGEYUKI +

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD +

Classification:

- international: C08K5/09; C08G65/32; C08K5/098; C08L71/02; C08L101/10;
C08K5/00; C08G65/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-
7): C08K5/09; C08L71/02; C08L101/10

- European:

Application number: JP19910219271 19910806

Priority number(s): JP19910219271 19910806

Abstract of JP 5039428 (A)

PURPOSE: TO provide a composition suitable as a sealing agent and curable in rubber-like state by water content. **CONSTITUTION:** A room temperature-curable composition comprises (A) a hydrolyzable silicon group-containing polymer containing a hydrolyzable silicon group obtained by introducing SiCH₃(OCH₃)₂ group to the ends of a linear polyoxypropylenepolyol which is obtained by adding propylene oxide to an initiator such as glycerol and an organic carboxylic acid salt of bismuth compound of 1 pts.wt. based on 100 pts.wt component A, and a room temperature- curable composition further added thereto 0.3 pts.wt. caprylic acid or lauric amine. A cured product having excellent elongation is obtained therefrom.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39428

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	K A R	7167-4 J		
C 0 8 K 5/09				
C 0 8 L 71/02	L Q D	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-219271

(22)出願日 平成3年(1991)8月6日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 柳瀬 聖子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】シーリング剤に適する、水分でゴム状に硬化しうる組成物を得る。

【構成】グリセリンなどのイニシエータにプロピレンオキサイドを付加させた線状のポリオキシプロピレンポリオール末端に-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対し、ビスマス化合物の有機カルボン酸塩を1重量部含有する室温硬化性組成物とそれにカプリル酸またはラウリルアミン0.3重量部を添加した室温硬化性組成物。

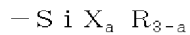
【効果】伸びの優れた硬化物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項3】加水分解性珪素基が下記一般式で表される珪素官能基である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。



(式中、Rは1価の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3の整数)

【請求項4】加水分解性珪素基含有重合体が分子量2000～50000である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項5】ビスマス化合物がビスマスの有機カルボン酸塩である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項6】ビスマスの有機カルボン酸塩が、ビスマストリス(2-エチルヘキソエート)、またはビスマストリス(ネオデカノエート)である請求項5の室温硬化性組成物。

【請求項7】酸性物質が、有機カルボン酸である、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項8】塩基性物質が、有機アミンである、請求項2の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性珪素基含有重合体を含む室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】4大気水分中に暴露するとゴム状物質へと硬化しうる珪素官能基含有有機重合体の配合物はシーリング材等の用途に使用されている。

【0003】一方ビスマス化合物は、ウレタンの触媒として有効であることは既に知られており、例えば特開昭61-235420号公報に記載されている。しかしこれまで、加水分解性珪素基含有重合体の硬化触媒として用いられた例は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来加水分解性珪素基含有重合体を室温で硬化させる触媒としては、錫、鉛の有機金属触媒を使用することが一般的である。しかしこれらの触媒はウレタン製造に適した触媒であり、加水分

解性珪素基含有重合体の硬化触媒として使用した場合得られる硬化物の伸びが十分でなく、新たな硬化触媒の開発が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0006】本発明はまた、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0007】今回、検討の結果、加水分解性珪素基含有重合体の室温における硬化触媒としてビスマス化合物が非常に有効であることが新たに判明した。ビスマス化合物を硬化触媒として使用した硬化性組成物は伸びが改良され、また、安全性の問題も少ない。

【0008】本発明で使用するビスマス化合物としては特開昭61-235420号公報に記載されているようなビスマス塩と炭素数2～20個好ましくは8～12個有する有機カルボン酸との反応物があげられる。具体的にはビスマストリス(ネオデカノエート)、ビスマストリス(2-エチルヘキソエート)等がある。

【0009】ビスマス化合物の使用量は10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部、特に0.01～3重量部が好ましい。

【0010】本発明ではビスマス化合物は単独で用いてもよいが、酸性物質または塩基性物質と併用することもできる。酸性物質または塩基性物質との併用は硬化促進効果がある。酸性物質または塩基性物質を使用する場合、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体に対し10重量部以下、特に0.001～5重量部が適当である。最も好ましくは0.01～3重量部である。

【0011】酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましい。例えば酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、クエン酸、クロル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、m-ニトロ安息香酸または、p-ニトロ安息香酸など通常炭素数1～20の有機カルボン酸が使用できる。また、無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム等の固体酸が使用できる。

【0012】塩基性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノ

ールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N -ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使用できる。

【0013】本発明の加水分解性珪素基含有重合体としては、1分子中1個以上の加水分解性珪素基を有し主鎖が本質的にポリエーテルやポリエステルからなる様々な重合体を使用できる。具体的には下記の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0014】例えば、特公昭46-12514号公報、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報にはポリオキシアルキレン化合物の末端に下記に述べるような方法で加水分解性珪素基を導入した加水分解性珪素基含有重合体が記載されている。

【0015】特公昭45-36319号公報は特定の結合基によって結合した加水分解性珪素基を末端に有するポリグリコールやポリエステル系の重合体が記載されている。

【0016】特開平3-79627号公報にはアルキレンオキシド等のモノエポキシドとアリルグリシジルエーテル等の不飽和機含有モノエポキシドとの共重合体に加水分解性珪素基を導入したものが記載されている。

【0017】更に、水酸基末端ポリブタジエンにプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加して得られる重合体に加水分解性珪素基を導入したものなどの主鎖が液状ゴムおよび／または水添液状ゴムの残基を有しかつポリエーテル鎖を有する重合体鎖で分子量300～30000の加水分解性珪素基含有重合体（本出願人の出願にかかわる特願平2-110588号明細書参照）を使用できる。

【0018】加水分解性珪素基含有重合体の主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖からなるか、側鎖にポリオキシアルキレン鎖を有するものが好ましい。加水分解性珪素基含有重合体はこのようなポリオキシアルキレン鎖を有しかつ官能基を有する化合物に加水分解性珪素基を導入して製造される。

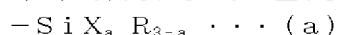
【0019】ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物のポリオキシアルキレン鎖は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ボルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などのイニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造される。ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0020】特に好ましい化合物はポリオキシプロピレン鎖を有し、2個または3個の水酸基を有する化合物である。具体的にはポリオキシプロピレングリコール、ポリ

オキシプロピレントリオール、液状ゴムおよび／または水添液状ゴムのプロピレンオキシド付加体等である。

【0021】また、下記(1)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0022】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物に導入される加水分解性珪素基としては、一般式(a)で表されるシリル基がよい。



【0023】式中Rは1価の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基であり、炭素数8以下、好ましくは6以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基である。

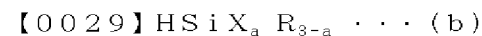
【0024】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基である。

【0025】aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0026】一般式(a)で示されるシリル基は全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。

【0027】一般式(a)で示されるシリル基のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物への導入の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

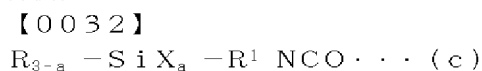
【0028】(1)ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(b)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式中R、X、aは前記に同じ)

【0030】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレンを有する化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0031】(2)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端に一般式(c)で表される化合物を反応させる方法。



(式中R、X、aは前記に同じ。R¹は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

【0033】(3)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(d)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

【0034】 $R_{3-a}-SiX_a-R^1W\cdots$ (d)

(式中R、R¹、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0035】(4)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(d)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0036】本発明における加水分解性珪素基含有重合体は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。

【0037】本発明における加水分解性珪素基含有重合体の分子量は2000～50000、特に6000～50000が好ましく、特に、16000～30000が好ましい。

【0038】本発明の組成物は更に種々の充填剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムあるいはカーボンブラック等一般的なものが挙げられるが、硬化を速めるためにはカオリン、ケイ酸アルミニウム等の酸性系充填剤が特に好ましい。

【0039】また、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体100重量部に対して0～300重量部の範囲が好ましい。

【0040】可塑剤としてはDOP(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の通常のものが加水分解性珪素基含有重合体100重量部に対して0～200重量部の範囲で使用できる。

【0041】タレ防止剤は水添ヒマシ油、無水ケイ酸または有機ベントナイト等が適当である。老化防止剤は紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、または過酸化物分解剤等に分類される各種のものを単独もしくは併用して用いることができる。

【0042】本発明の室温硬化性組成物は例えば建築用シーリング材として用いる場合、1成分型あるいは2成分型どちらの型にも応用できる。1成分型にする場合は、該組成物を無水状態でニーダー等で調整し、水分を遮断できる容器に詰めて製造する。また、2成分型の場合には、硬化を促進する成分とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

【0043】

【実施例】以下に具体的に製造例、実施例および比較例

を挙げて、本発明を説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】[製造例]

(重合体A) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量17000の線状のポリオキシプロピレンポリオール(末端に $-SiCH_3(OCH_3)_2$ 基を導入した有機重合体。

【0045】(重合体B) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、グリセリンにプロピレンオキシドを付加させた分子量22000の線状のポリオキシプロピレンポリオール(末端に $-SiCH_3(OCH_3)_2$ 基を導入した有機重合体。

【0046】(重合体C) 特開平3-47825号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量10000の線状のポリオキシプロピレンポリオールに $-SiCH_3(OCH_3)_2$ 基を導入した有機重合体。

【0047】(重合体D) 特開平2-110588号公報に記載の方法で、水添ポリイソプレン系ポリオール(出光石油化学製エポール; 分子量2400、官能基数2.2)にプロピレンオキシドを付加させた分子量10000の変成オキシプロピレン化合物の末端に $-SiCH_3(OCH_3)_2$ 基を導入した有機重合体。

【0048】以下に上記重合体A～Dを使用して調製した硬化性組成物の例を示す。なお、例1～7は実施例、例8は比較例を示す。

【0049】[例1] 表1に示す重合体各100重量部に対し炭酸カルシウム140重量部、DOP30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤1重量部を実質的に水分の存在しない系で混練した後、表1に示す硬化触媒を1重量部添加して均一に混練し硬化性組成物を得た。

【0050】[例2～8] 表1に示す酸性物質または塩基性物質0.3重量部を硬化触媒とともに添加すること以外は例1と同様の操作を行って硬化性組成物を得た。

【0051】例1～8で得た組成物を用い、JIS-5758に則してH型試験片を作製し23℃、60%湿度雰囲気下で14日間養生すると、何れの場合も内部まで完全に硬化したゴム状弾性体を得られた。

【0052】これらについて、50mm/minの速度で引っ張り試験を行った結果を表1に示す。

【0053】さらにこれらの硬化物を50℃、30%圧縮の状態24時間セットし、続いてセットを解除して復元率を測定した結果を併せて表1に示す。

【0054】なお例1～8で用いた硬化触媒、酸性物質及び塩基性物質は次のとおり。

(硬化触媒)

触媒化合物E: ビスマスートリス(エチルヘキサノエト)

触媒化合物F：ビスマストリス（ネオデカノエート）

塩基性物質：ラウリルアミン

触媒化合物G：オクチル酸スズ

【0056】

【0055】（酸性物質または塩基性物質）

【表1】

酸性物質：カプリル酸

例		1	2	3	4	5	6	7	8
重合体の種類		A	A	A	A	B	C	D	A
触媒化合物の種類		E	E	E	F	E	E	E	G
酸性・塩基性物質		—	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基
引張試験結果	50%モジュラス (kg/cm ²)	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7	2.2
	破断強度(kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3	9.1
	伸び(%)	720	770	700	750	400	230	400	480
復元率	3時間後(%)	84	87	83	87	93	95	90	86
	24時間後(%)	85	90	86	92	95	97	93	90

【0057】

組成物が得られる。特に従来触媒としてスズ化合物を使用するものに比較して伸びが改良される。

【発明の効果】本発明により優れた物性を有する硬化性